

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-031060

(43)Date of publication of application : 28.01.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

(21)Application number : 10-195693

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 10.07.1998

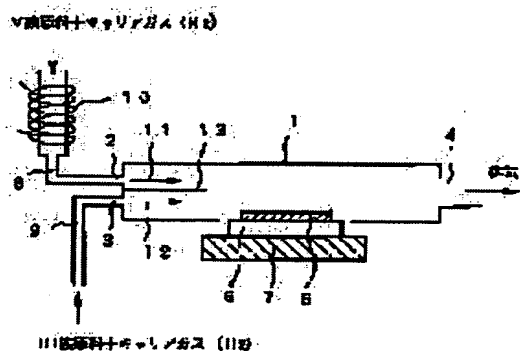
(72)Inventor : SHIBATA KENJI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR VAPOR PHASE EPITAXIAL GROWTH OF III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vapor phase epitaxial growth method for III-V compound semiconductor with which the concentrations of impurities in an AlGaAs layer can be lowered, without increasing V/III ratio (i.e., increasing the supplying quantity of AsH₃).

SOLUTION: Supplying paths 8 and 9, through which group III and V gaseous starting materials are separately introduced to a reaction chamber 1 are provided and, at the same time, a heater 10 which accelerates the decomposition of a group V gaseous starting material in a growing region is provided to the intermediate section of the path 8, so as to generate an abundant group V radical in the growing area by supplying the preheated group V gaseous starting material separately from the group III gaseous starting material and accelerating the decomposition of the group V gaseous starting material in the growing region. The group V radical is made to work for cutting the linkage between the metal of an organometallic compound arriving at a GaAs substrate 5 and carbon or oxygen. Therefore, the concentrations of impurities taken in a grown AlGaAs layer can be lowered without increasing the V/III ratio, when the layer is grown.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The substrate for crystal growth installed in the reaction container is heated. the inside of a reaction container -
- III In the III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach using low MOVPE which group material gas and V group material gas are supplied [MOVPE], and carries out vapor phase epitaxial growth of the compound semiconductor crystal on the substrate for crystal growth -- It is III about V group material gas which added the energy by heat or the plasma beforehand in said reaction container. The III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach characterized by supplying apart from group material gas and promoting disassembly of V group raw material in a growth field.

[Claim 2] The III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach according to claim 1 characterized by controlling the high impurity concentration in an epitaxial layer by adjusting the energy added to said V group material gas.

[Claim 3] The compound semiconductor crystal grown up on said substrate for crystal growth is the III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach according to claim 1 or 2 characterized by being AlGaAs.

[Claim 4] Said III It is the III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach according to claim 3 which uses a group raw material as the organometallic compound to which the methyl group was attached, and is characterized by making said V group raw material into hydrides, such as an arsine.

[Claim 5] The III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach according to claim 2, 3, or 4 characterized by controlling the energy added to said V group material gas so that the amount of V group radicals in a growth field becomes max.

[Claim 6] The III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach according to claim 1 characterized by controlling the decomposition effectiveness of V group raw material by changing the growth field residence time of a raw material.

[Claim 7] The substrate for crystal growth installed in the reaction container is heated. the inside of a reaction container -
- III In the III-V group compound semiconductor vapor phase epitaxial growth system using low MOVPE which group material gas and V group material gas are supplied [MOVPE], and carries out vapor phase epitaxial growth of the compound semiconductor crystal on the substrate for crystal growth -- It is III in a reaction container. III-V group compound semiconductor vapor phase epitaxial growth system characterized by forming the heater which promotes decomposition of V group material gas in a growth field in the middle of the supply way of the V group material gas while preparing the supply way which introduces group material gas and V group material gas according to an individual.

[Claim 8] The III-V group compound semiconductor vapor phase epitaxial growth system according to claim 7 characterized by forming the plasma equipment which promotes decomposition of V group material gas in a growth field instead of forming said heater in the middle of the supply way of said V group material gas.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the vapor-phase-epitaxial-growth approach of the III-V group compound semiconductor applied to manufacture of semiconductor laser, a light emitting diode, a field effect transistor, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] the double hetero structure which is the core of semiconductor laser -- the current Lord -- MOVPE (organic metal vapor growth) -- it is produced by law. It is said to be required to produce good semiconductor laser to make p mold cladding layer, n mold cladding layer, and the barrier layer which constitute this double hetero structure a very high grade crystal (for there to be few impurities).

[0003] For example, in AlGaAs system semiconductor laser, it is important to decrease the high impurity concentration of the oxygen in an AlGaAs layer, carbon, etc.

[0004] Moreover, in ultrahigh frequency devices, such as HEMT and MESFET, 1014cm - three sets (epitaxial layer) of high grade buffer layers are demanded for carrier concentration.

[0005] For growth of the AlGaAs layer by the MOVPE method, conventionally general -- as V group raw material -- an arsine (it is called the following AsH₃) -- moreover, III Although trimethylgallium (it is called Ga (CH₃)₃ and Following TMG) and trimethylaluminum (it goes aluminum (CH₃)₃ and Following TMA) are used as a group raw material It is known that the carbon and oxygen which are contained in TMA of this raw material will mix into the AlGaAs layer which carried out vapor phase epitaxial growth. This oxygen and carbon are one of the causes of property aggravation in semiconductor laser as stated above.

[0006] The mechanism by which the carbon and oxygen which are contained in the above-mentioned raw material itself will be incorporated in a vapor-phase-epitaxial-growth layer has been considered as follows. That is, it is AsH₃ considering TMG and TMA as material gas of As as material gas of Ga and aluminum. When it uses, TMG and TMA separate into a substrate, and it is Ga-CH₃. Or aluminum-CH₃ It adheres in a form. This methyl group (-CH₃) is AsH₃. When it collides with the AsH radical generated like a decomposition fault, it is methane CH₄. It becomes, and although stabilized, if it does not collide, it is incorporated as carbon in AlGaAs. Therefore, in order to form a very high grade AlGaAs (there are few impurities) layer, it is required to make it grow up on the conditions which make [many] the collision of a methyl group and an AsH radical. as this condition -- (1) AsH₃ (2) AsH₃ which raises the pressure in a fission reactor in order to promote decomposition the material gas amount of supply of (3) V group who raises growth temperature in order to promote decomposition -- III (4) AsH₃ relatively enlarged to a group's material gas amount of supply a hydrogen radical is replaced with what is generated -- ** can be considered.

[0007] Conventionally, the AlGaAs layer of a high grade was grown up mainly in consideration of the 3rd condition. That is, generally it is V/III at the time of growth. It is known for making high a ratio (the amount (mol) of V group feeding, and III ratio of the amount (mol) of group feeding) that the oxygen and carbon concentration in this AlGaAs layer can be decreased, and the present condition has realized high grade-ization of an AlGaAs layer by this approach.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, V/III at the time of growth It is V/III because of implementation of high-grade-izing of an AlGaAs layer by the conventional approach of making a ratio high. A ratio must be made very high. AsH₃ which is V group raw material in the present condition By using it in large quantities, it is V/III. The ratio is made high. For this reason, the badness of the use effectiveness of a raw material and AsH₃ In the burden to a damage elimination facility etc., it has been a problem very much in cost.

[0009] Then, the purpose of this invention solves the above-mentioned technical problem, and is V/III. There is nothing for which a ratio is made high (AsH₃ the amount of supply is made [many]), and it is in offering the vapor-phase-epitaxial-growth approach of an III-V group compound semiconductor and growth equipment which can decrease in number the high impurity concentration in an AlGaAs layer.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention sets a foundation in the following this invention persons' idea about the impurity carbon to the inside of the AlGaAs layer produced by the MOVPE method, and the mechanism of oxygen mixing.

[0011] Namely, (i) It is III as shown in drawing 2 . It is AsH₃ considering TMG and TMA as a V group raw material as a group raw material. When it uses, the reason which impurity carbon mixes is for mixing into the film, without aluminum-C in TMA and aluminum-O association going out. Moreover, (ii) V/III When a ratio (III [Amount of supply] AsH₃ to a group raw material comparatively) is made high, it is AsH₃ that impurity charcoal table concentration and oxygen

decrease. It is to decompose and for the made AsH radical (thing of a chemical very activity condition) to act on cutting this aluminum-C association and aluminum-O association greatly (drawing 2).

[0012] as a result of repeat research under this idea, as a means to which the amount of the AsH radical which act on cut aluminum-C association and aluminum-O association greatly be make to increase, it be AsH₃ which be V group raw material. the conclusion that be the upstream of that flow and it be very effective give energy by approaches, such as heating or plasma excitation, be obtained. The AsH radical from the V group raw material itself is made to increase, and this is AsH₃ like before because of impurity carbon and oxygen density reduction. It is the semantics of not making the amount of supply increase, and the new approach to which an AsH radical is made to increase is given.

[0013] (1) The III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach of this invention The substrate for crystal growth installed in the reaction container is heated, and it is III in a reaction container. Group material gas and V group material gas are supplied. In the III-V group compound semiconductor vapor-phase-epitaxial-growth approach using law MOVPE which carries out vapor phase epitaxial growth of the compound semiconductor crystal on the substrate for crystal growth -- It is III about V group material gas which added the energy by heat or the plasma beforehand in said reaction container. Group material gas is supplied independently and disassembly of V group raw material in a growth field is promoted.

[0014] That is, it is III in a reaction container. While introducing group material gas and V group material gas according to an individual, it is the growth approach of being the upstream, adding the energy by heat or the plasma, and making by this V group material gas introduced into the reaction container promoting disassembly of V group raw material in a growth field from a growth field.

[0015] According to this growth approach, V group material gas can give the energy by heat or the plasma beforehand, and that decomposition is promoted. That is, activated V group radical made when V group raw material is disassembled, after made activated V group radical is introduced in a reaction container or being introduced in a reaction container, when decomposed is produced, and it comes to exist in a growth field at abundance. This activated V group radical 3, for example, AsH, The AsH radical made when decomposed is attacked to association with aluminum of TMA, carbon, or oxygen which is an organometallic compound, and has the work which cuts that association. Therefore, without those AsH radicals running short, when the amount of the activated AsH radical which exists all over a growth furnace becomes abundance, association with the metal of an organometallic compound, carbon, or oxygen which reaches a substrate is cut, and the carbon and oxygen which are incorporated by the epitaxial layer are inhibited effectively. Therefore, the AsH radical which the complement activated can be obtained to the growth field in a reaction container, without enlarging the mole ratio of V group hydride. For this reason, the raw material effectiveness of V group raw material becomes good.

[0016] (2) Moreover, the high impurity concentration in an epitaxial layer (carbon, oxygen, silicon, etc.) is controllable by adjusting the energy added to V group material gas (claim 2). That is, on the occasion of the vapor phase epitaxial growth of the III-V group compound semiconductor by the MOVPE method, the abundance in the growth field of V group radical which contributes to growth can be controlled by changing the decomposition effectiveness of V group raw material intentionally, and the high impurity concentration in an epitaxial layer can be controlled by it. This is aluminum-CH₃ which reaches a substrate by attacking to V group radical at association with aluminum of TMA, carbon, or oxygen which is an organometallic compound, and controlling the abundance in the growth field of V group radical, since there is work which cuts the association. Or it is because the amount of aluminum-O can be controlled and the amount of the carbon finally incorporated in an epitaxial layer and oxygen can be controlled. When following, for example, growing up a multilayer epitaxial layer, the high impurity concentration in an epitaxial layer (carbon, oxygen, silicon, etc.) can be controlled by changing the energy given to V group material gas by the upstream for each class.

[0017] (3) Here, there is AlGaAs as a compound semiconductor crystal grown up on said substrate for crystal growth (claim 3).

[0018] (4) Moreover, it is said III when growing AlGaAs epitaxially. A group raw material is used as the organometallic compound to which methyl groups, such as trimethylgallium (TMG) and trimethylaluminum (TMA), were attached, and, as for said V group raw material, considering as hydrides, such as an arsine (AsH₃), is desirable.

[0019] For example, said III They are TMG and TMA to said V group raw material in a group raw material AsH₃ It is AsH₃ when using. Heat or the energy by the plasma can be given and it is decomposed, and the activated AsH radical made by this is introduced in a reaction container, and comes to exist in a growth field at abundance. This activated AsH radical cuts association with the metal of an organometallic compound, carbon, or oxygen which reaches a substrate, and inhibits effectively the carbon and oxygen which are incorporated by the epitaxial layer.

[0020] (5) In claims 2 and 3 or 4, the energy added to said V group material gas is controllable so that the amount of V group radicals in a growth field becomes max (claim 5). If it is made to satisfy this condition, the impurity carbon and the oxygen density which are incorporated by the epitaxial growth phase can be made into min. When this is adding energy to V group material gas with the heat of for example, the heater for decomposition promotion, an optimum value exists in the temperature of the heater, and a basis is set in the phenomenon which this invention person that the amount of V group radicals in a growth field (the amount of AsH radicals) became max at a certain temperature found out (refer to drawing 5). AsH₃ which is V group raw material in finding out the optimum value of the temperature of this heater for decomposition promotion at the time of each epitaxial layer growth, setting it as that decomposition promotion temperature, and growing epitaxially The amount used can be reduced sharply.

[0021] (6) Moreover, apart from the above, it is changing the growth field residence time of a raw material, and the decomposition effectiveness of V raw material can also be controlled (claim 6).

[0022] (7) Next, the III-V group compound semiconductor vapor phase epitaxial growth system of this invention The substrate for crystal growth installed in the reaction container is heated, and it is III in a reaction container. Group

material gas and V group material gas are supplied. In the III-V group compound semiconductor vapor phase epitaxial growth system using low MOVPE which carries out vapor phase epitaxial growth of the compound semiconductor crystal on the substrate for crystal growth -- It is III in a reaction container. While preparing the supply way which introduces group material gas and V group material gas according to an individual, the heater which promotes decomposition of V group material gas in a growth field is formed in the middle of the supply way of the V group material gas (claim 7).

[0023] According to this growth equipment, V group radical comes to exist in a growth field at abundance by introducing activated V group radical made when V group material gas can give the energy by heat beforehand and is decomposed and decomposed in a reaction container. This activated V group radical, for example, an AsH radical, cuts association with the metal of an organometallic compound, carbon, or oxygen which reaches a substrate, and it inhibits effectively the carbon and oxygen which are incorporated by the epitaxial layer.

[0024] (8) Instead of forming said heater in the middle of the supply way of said V group material gas, the plasma equipment which promotes decomposition of V group material gas in a growth field can also be formed (claim 8).

[0025] According to this growth equipment, the energy according [V group material gas] to plasma equipment beforehand can be given, and it is plasma-ized, and activated V group radical made at this time comes to be introduced in a reaction container, and V group radical comes to exist in a growth field at abundance. This activated V group radical, for example, an AsH radical, cuts association with the metal of an organometallic compound, carbon, or oxygen which reaches a substrate, and it inhibits effectively the carbon and oxygen which are incorporated by the epitaxial layer.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on the operation gestalt of illustration.

[0027] Drawing 1 is the MOVPE equipment for enforcing the vapor-phase-epitaxial-growth approach of this invention, and the cross-sectional view in which, and having shown it correctly. [the horizontal-type MOVPE furnace] [**] type]

[0028] It sets to this drawing and is [the inlet 2 of V group material gas, and] III in one flank of the reaction container 1 made from a quartz. The inlet 3 of group material gas is formed separately, and one exhaust port 4 is established in the flank of another side of the reaction container 1, respectively.

[0029] In the reaction container 1, the GaAs substrate 5 as a substrate for crystal growth which carries out epitaxial growth is laid on the susceptor 6 made from the carbon covered with SiC. Although this example has shown the susceptor 6 and the GaAs substrate 5 as a quiescent state, it is desirable to support by the bearing bar and to rotate by the motor. The GaAs substrate 5 is heated at the heater 7 formed in the lower part of a susceptor 6 as a heating means.

However, as a heating means of the GaAs substrate 5, you may heat with RF (RF) coil wound around the periphery of the reaction container 1. In addition, the reaction container 1 has the cooling jacket which is not illustrated.

[0030] The inlet 2 and III of V group material gas In the inlet 3 of group material gas, it is the supply way 8 and III of V group material gas, respectively. The supply way 9 of group material gas is connected. Among these, in the middle of the supply way 8 of V group material gas, the heater (decomposition promotion heater) 10 for promoting decomposition of V group material gas in a growth field is formed. Although this decomposition promotion heater 10 functions on V group material gas as a means to add the energy for promotion of decomposition and exotherm is used for the heater here, the high-frequency-heating equipment which carries out high-frequency heating with an RF coil can also be used. Moreover, as a means to add the energy for promotion of decomposition to V group material gas, the plasma equipment which gives energy by plasma-ization besides such a heater can also be used.

[0031] With the growth equipment of the horizontal-type MOVPE furnace shown in drawing 1, an AlGaAs compound semiconductor thin film is grown up on the GaAs substrate 5 by leveling mostly the substrate 5 for growth which consists of GaAs, carrying it on a susceptor 6, passing the carrier gas which mixed the raw material from the longitudinal direction of the reaction container 1, building a gas stream almost parallel to this substrate side on a substrate side, and heating the GaAs substrate 5 at a heater 7.

[0032] In the reaction container 1, it is III in that case. While the carrier gas (H₂) which mixed the group raw material is supplied, it is AsH₃ of V group raw material. Mixed carrier gas (H₂) is supplied through the decomposition promotion heater 10. Namely, AsH₃ of V group raw material If it attaches, it will be heated at the decomposition promotion heater 10, and the gas by which decomposition was promoted moderately will be supplied, therefore the AsH radical made by decomposition within the AsH radical introduced from the outside and the reaction container 1 will exist in abundance in the reaction container 1. This AsH radical is III in order to cut compulsorily association of association between association between the metal of the organometallic compound which arrives at the front face of the GaAs substrate 5, and an organic radical and the metal of an organometallic compound and carbon, or oxygen, for example, aluminum-C, and aluminum-O. Also in the combination of the organometallic compound of a group and V group, the carbon and oxygen which are incorporated in an epitaxial layer can be inhibited sharply, and growth of a high grade epitaxial layer is attained.

[0033] Therefore, in growth of epitaxial wafers for devices, such as HEMT and MESFET, the buffer layer of a required high grade can be grown up now with sufficient economical efficiency.

[0034] In addition, the flow 11 of V group material gas formed in the reaction container 1 as an arrow head shows to drawing 1 and III The flow 12 of group material gas is classified until just before the GaAs substrate 5 with the reaction container 1 with the separator 13 formed so that it might exist in the upstream of the flow in the reaction container 1. This is V group material gas and III which are introduced in the reaction container 1. By classifying even about five GaAs substrate and holding group material gas, it is for appointing the location which performs the operation which the above-mentioned AsH radical attacks to association with aluminum of TMA, carbon, or oxygen, and cuts the association on the growth field slack GaAs substrate 5.

[0035] The example which carried out crystal growth of the aluminum_{0.45}GaAs cladding layer of semiconductor laser by the MOVPE method is explained.

[0036] Usually, the aluminum_{0.45}GaAs layer is used for the cladding layer of semiconductor laser. In growth of the AlGaAs layer by the MOVPE method, the impurity carbon and the oxygen density in the film increase, so that aluminum presentation becomes high, and it is V/III like the above-mentioned cladding layer because of reduction of impurity carbon and oxygen in the case of the aluminum_{0.45}GaAs layer growth with high aluminum presentation. It is necessary to make a ratio quite high.

[0037] The above-mentioned horizontal-type MOVPE furnace is used for drawing 3, and the V/III ratio dependency of the impurity charcoal table concentration in the undoping aluminum_{0.45}GaAs layer which grew at 700 growth temperature (substrate temperature), and an oxygen density is shown. impurity carbon and an oxygen density -- secondary ion mass spectroscopy (SIMS analysis) -- it measures by law.

[0038] It is known that the carbon and oxygen of a cladding layer of semiconductor laser will have a bad influence on the property (especially a threshold current, an output) of laser. In order to obtain quality semiconductor laser, it is said that it is required to make the carbon and the oxygen density of a cladding layer into $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and 3 or less [$7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$], respectively. Therefore, V/III at the graph shown in drawing 3 to the time of cladding layer (aluminum_{0.45}GaAs layer) growth The ratio needed to be made or more into 100.

[0039] Then, as described above in this invention, it is AsH₃ to the growth field upstream of MOVPE equipment. The decomposition promotion heater 10 for decomposing moderately is formed.

[0040] V/III of the impurity carbon concentration in the undoping aluminum_{0.45}GaAs layer which made the decomposition promotion heater 10 800 degrees, and grew up to be drawing 4 at 700 growth temperature (substrate temperature), and an oxygen density A ratio dependency is shown. An oxygen density when carbon concentration when an oxygen density when a turns OFF the decomposition promotion heater 10, and b turn OFF the decomposition promotion heater 10, and c turn ON the decomposition promotion heater 10, and d show the carbon concentration when turning ON the decomposition promotion heater 10.

[0041] V/III with the same direction at the time of operating a decomposition promotion heater from the result shown in the graph of this drawing 4 compared with the case (curves a and b) where he has no actuation of a decomposition promotion heater (heater OFF) (curves c and d) (heater ON) It turns out that the impurity carbon and the oxygen density in a ratio are decreasing. V/III for making impurity carbon and an oxygen density into $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and 3 or less [$7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$] in the curves c and d which made the decomposition promotion heater turn on, respectively It is 60, it compares with the case (curves a and b) of the decomposition promotion heater OFF, and a ratio is AsH₃. The amount used can be decreasing no less than 40%.

[0042] moreover, the graph of drawing 4 -- MOVPE -- on the occasion of the vapor phase epitaxial growth of the III-V group compound semiconductor by law by adding energy (heat, plasma, etc.) by the upstream from the growth field of the flow of V group raw material It is shown that the abundance in the growth field of V group radical which contributes to growth can be controlled by changing intentionally the decomposition effectiveness of V group raw materials (an arsine, phosphine, etc.), and the high impurity concentration in an epitaxial layer etc. can be controlled by it.

[0043] Next, 700 growth temperature (substrate temperature) and V/III The decomposition promotion heater temperature dependency of the impurity carbon concentration in the undoping aluminum_{0.45}GaAs layer which grew epitaxially by the ratio 60, and an oxygen density was investigated. This result is shown in drawing 5. The axis of abscissa of drawing 5 is the temperature (degree C) of the decomposition promotion heater 10, and an axis of ordinate is the impurity carbon concentration and the impurity oxygen density (cm^{-3}) in this undoping aluminum_{0.45}GaAs layer. A drawing middle point line is a curve of impurity carbon concentration, and a continuous line is a curve of an impurity oxygen density. Both curves have turned on the curve of a convex down, and the lowest point of the trough the both curve is produced at the same temperature (about 1000 degrees).

[0044] The curve of this drawing 5 shows that there is an optimum value of decomposition promotion heater temperature which makes impurity carbon and an oxygen density min, i.e., the lowest point of a curved trough, (about 1000 degrees in this case). In the optimum value of the temperature of this decomposition promotion heater 10, i.e., the lowest point of a curved trough, it is thought that the amount of AsH radicals in a growth field is max. This is AsH₃, although high impurity concentration is increasing when the temperature of the decomposition promotion heater 10 separates from this optimum value and turns into temperature below an optimum value. Lack of decomposition is the cause and it thinks because the amounts of AsH radicals in a growth field are insufficient. Moreover, this is AsH₃, although high impurity concentration is increasing also when the temperature of the decomposition promotion heater 10 rises beyond an optimum value. Decomposition promotes too much and it is thought that the amounts of AsH radicals in a growth field are insufficient.

[0045] Then, AsH₃ which is V group raw material when the temperature of the decomposition promotion heater 10 is set as 1000 degrees C which is this optimum value at the time of growth of an undoping aluminum_{0.45}GaAs layer and an undoping aluminum_{0.45}GaAs layer is grown epitaxially The amount used was able to be reduced sharply. AsH₃ which is V group raw material in it being the same at the time of growth of each epitaxial layer in the case of being a multilayer, finding out the optimum value of the temperature of the decomposition promotion heater 10 at the time of growth of the corresponding layer, setting it as the temperature, and growing an aluminum_{0.45}GaAs layer epitaxially The amount used can be reduced sharply.

[0046] Thus, it is AsH₃ of V group material gas at the flow upstream so that the amount of AsH radicals in a growth field may serve as max. By giving the optimal energy, the amount of AsH radicals in a growth field can be made into max as a result, and impurity carbon and an oxygen density can be reduced, and it is AsH₃ by this. It can realize reducing impurity carbon concentration and an impurity oxygen density, without making the amount of supply increase.

[0047] Although the case where it called at a horizontal-type MOVPE furnace was made into the example and the above-mentioned operation gestalt explained, a vertical mold MOVPE furnace as shown not only in the furnace of form in which the flow of such material gas serves as a substrate side and abbreviation parallel but in drawing 6 can also be used for this invention.

[0048] It sets to drawing 6 and is inlet 2 ** III of V group material gas to the upper part of the reaction container 21 made from a quartz of a vertical mold. The inlet 3 of group material gas is formed independently, and an exhaust port 4 is established in the perimeter of the lower part, respectively. In the reaction container 21, the susceptor made from carbon covered with SiC which supports the substrate 5 for crystal growth which carries out epitaxial growth is installed. Although this susceptor and substrate 5 are shown as a thing of a quiescent state here, it is desirable to support by the bearing bar and to rotate by the motor. A substrate 5 is heated with the RF coil which was wound around the perimeter of the heater 7 of the lower part of the reaction container 21 which is a heating means, or the reaction container 21 and which is not illustrated. In addition, the reaction container 21 has the cooling jacket which is not illustrated, and is cooled with cooling water.

[0049] The inlet 2 and III of V group material gas In the inlet 3 of group material gas, it is the supply way 8 and III of V group material gas, respectively. The supply way 9 of group material gas is connected, among these while being the supply way 8 of V group material gas, the energy for decomposition promotion is added to V group material gas, and the decomposition promotion heater 10 is formed as a means to promote decomposition of V group material gas in a growth field. Although exotherm is used for this decomposition promotion heater 10 here, high-frequency-heating equipment can also be used for it. Moreover, as a means to add the energy for promotion of decomposition to V group material gas, plasma equipment can also be formed instead of such a heater.

[0050] With the growth equipment of the vertical mold MOVPE furnace shown in drawing 6 The GaAs substrate 5 is put on the flat top face of the susceptor which is not illustrating in the reaction container 21 of a vertical mold. The upper limit of the reaction container 21 to III AsH₃ of the carrier gas (H₂) which mixed TMG of a group raw material, and TMA, and V group material gas Mixed carrier gas (H₂) is made to introduce separately. By making it flow down on the GaAs substrate 5 which heated them, the AlGaAs thin film of a high grade is grown up on a substrate side.

[0051] It sets at the time of this growth, and is AsH₃ of V group raw material. Mixed carrier gas (H₂) is supplied through the decomposition promotion heater 10. AsH₃ of this V group raw material Since it is heated at the decomposition promotion heater 10 and decomposition is promoted moderately, the AsH radical made by decomposition within the introduced AsH radical and the reaction container 21 will exist in abundance in the reaction container 21. Since this AsH radical serves to cut compulsorily association between the metal aluminum of the organometallic compound which arrives at the front face of the GaAs substrate 5, carbon, or oxygen, the carbon incorporated in an epitaxial layer can inhibit sharply, and growth of a high grade epitaxial layer is attained.

[0052]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the following outstanding effectiveness is acquired.

[0053] (1) It is III about V group material gas which added the energy by heat or the plasma beforehand in the reaction container according to invention according to claim 1 to 8. V group radical 3 activated since it supplies apart from group material gas and disassembly of V group raw material in a growth field was promoted, for example, AsH, When decomposed, the made AsH radical comes to exist in a growth field at abundance. Since association with the metal of an organometallic compound, carbon, or oxygen which reaches a substrate is cut without the AsH radicals which exist in abundance running short all over this growth furnace, the carbon and oxygen which are incorporated by the epitaxial layer can be inhibited effectively. For this reason, vapor phase epitaxial growth of the III-V group compound semiconductor of a high grade can be carried out. And since the AsH radical which the complement activated can be obtained to the growth field in a reaction container, without enlarging the mole ratio of V group hydride, the raw material effectiveness of V group raw material becomes good.

[0054] Therefore, according to this invention, in the vapor phase epitaxial growth of an III-V group compound semiconductor, the low high grade crystal of high impurity concentration can be grown up economically, without using V group raw material in large quantities like the former.

[0055] (2) Since the high impurity concentration in an epitaxial layer was controlled by adjusting the energy added to V group material gas according to invention according to claim 2, the abundance in the growth field of V group radical which contributes to growth can be controlled by changing the decomposition effectiveness of V group raw material intentionally, and the high impurity concentration in an epitaxial layer can be controlled by it, for example. Moreover, when growing up a multilayer epitaxial layer, the high impurity concentration in an epitaxial layer can be controlled by changing the energy given to V group material gas by the upstream for each class.

[0056] (3) Since the compound semiconductor crystal grown up on the substrate for crystal growth was set to AlGaAs according to invention according to claim 3, the AlGaAs epitaxial layer of the high grade from which incorporation of impurity carbon and impurity oxygen was prevented effectively can be grown up economically.

[0057] (4) according to invention according to claim 4 -- III the organometallic compound to which the methyl group was attached in the group raw material -- carrying out -- said V group raw material -- AsH₃ etc. -- since it considered as the hydride, the AlGaAs epitaxial layer of the high grade from which incorporation of the above-mentioned impurity carbon and impurity oxygen was prevented effectively can be economically grown up by the abundant existences of an AsH radical which serve to cut association with the metal of an organometallic compound, and an organic radical.

[0058] (5) AsH₃ which the impurity carbon and the oxygen density which are incorporated by the epitaxial growth phase can be made into min, and is V group raw material by this since the energy added to said V group material gas is controlled to become max about the amount of V group radicals in a growth field according to invention according to

claim 5 The amount used can be reduced sharply.

[0059] (6) Since the decomposition effectiveness of V group raw material was controlled by changing the growth field residence time of a raw material according to invention according to claim 6, apart from the above, control of the impurity carbon and the oxygen density which are incorporated by the epitaxial growth phase can be performed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross-sectional view in which, and having shown it. [the horizontal-type MOVPE furnace which is the vapor phase epitaxial growth system of this invention] [**] [type]

[Drawing 2] MOVPE -- it is drawing for explaining the impurity carbon in the inside of the AlGaAs layer which grew by law, and the mechanism of oxygen mixing.

[Drawing 3] The impurity carbon under undoping AlGaAs, and V/III of an oxygen density It is drawing having shown the ratio dependency.

[Drawing 4] The impurity carbon under undoping AlGaAs at the time of heating V group material gas at a decomposition promotion heater, and V/III of an oxygen density It is drawing having shown the ratio dependency.

[Drawing 5] It is drawing having shown the impurity carbon under undoping AlGaAs, and the decomposition promotion heater temperature dependency of an oxygen density.

[Drawing 6] It is the cross-sectional view in which, and having shown it. [the vertical mold MOVPE furnace which is the vapor phase epitaxial growth system of this invention] [**] [type]

[Description of Notations]

- 1 Reaction Container
- 2 Inlet of V Group Material Gas
- 3 III Inlet of Group Material Gas
- 4 Exhaust Port
- 5 GaAs Substrate
- 6 Susceptor
- 7 Heater
- 8 Supply Way of V Group Material Gas
- 9 III Supply Way of Group Material Gas
- 10 Decomposition Promotion Heater
- 11 Flow of V Group Material Gas
- 12 III Flow of Group Material Gas
- 13 Separator
- 21 Reaction Container

[Translation done.]

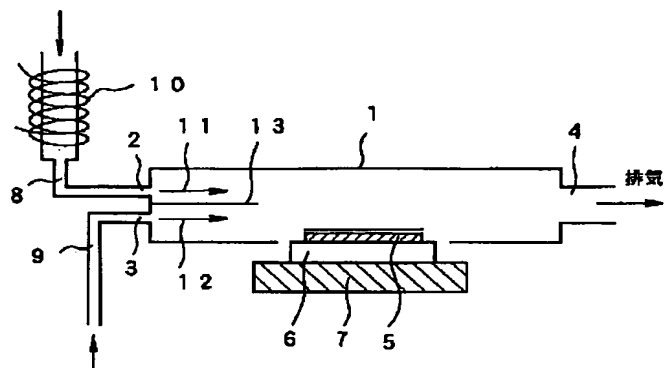
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

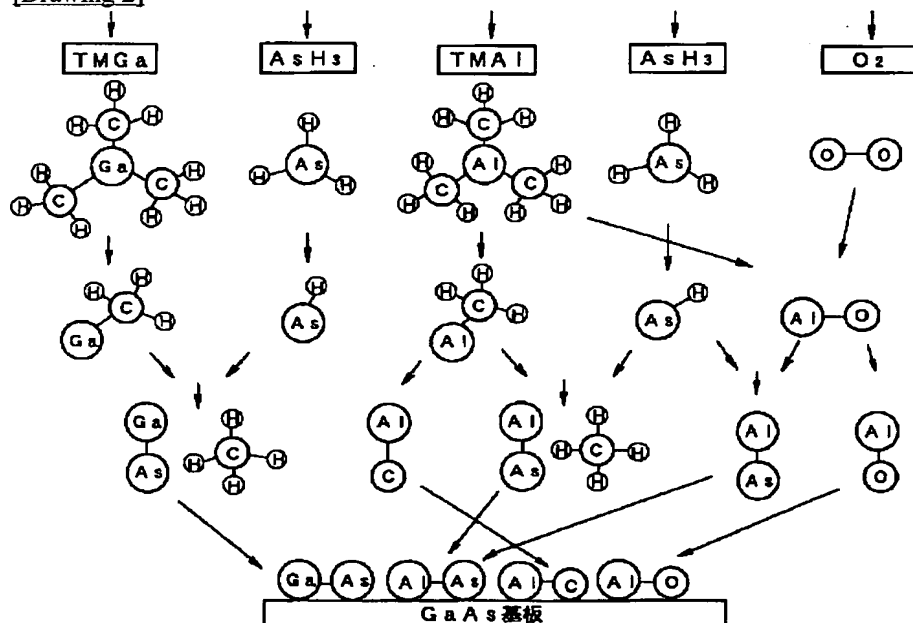
[Drawing 1]

V族原料+キャリアガス (H₂)III族原料+キャリアガス (H₂)

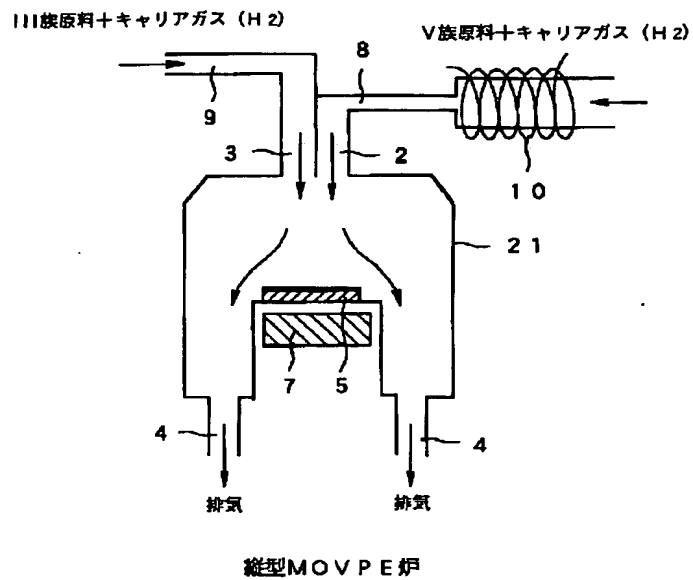
5 : GaAs 基板
7 : ヒータ
10 : 分解促進ヒータ (高速波加熱)

横型MOVPE炉

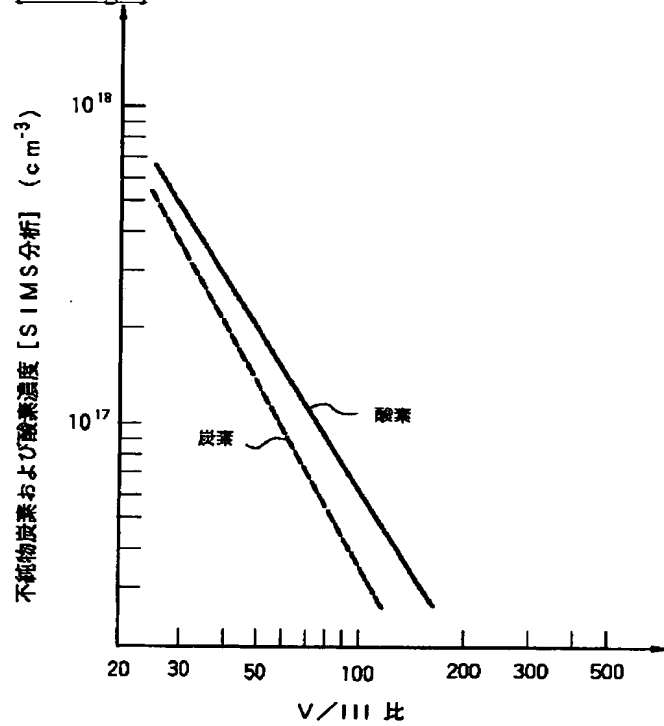
[Drawing 2]



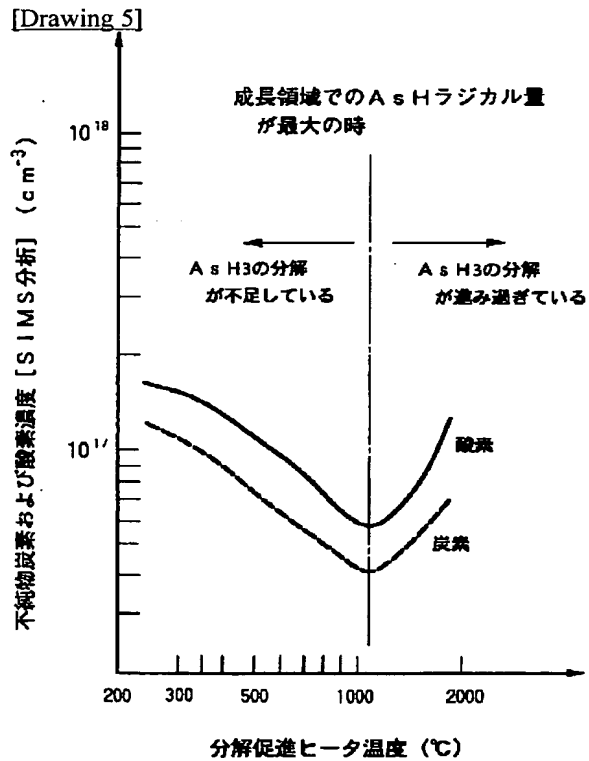
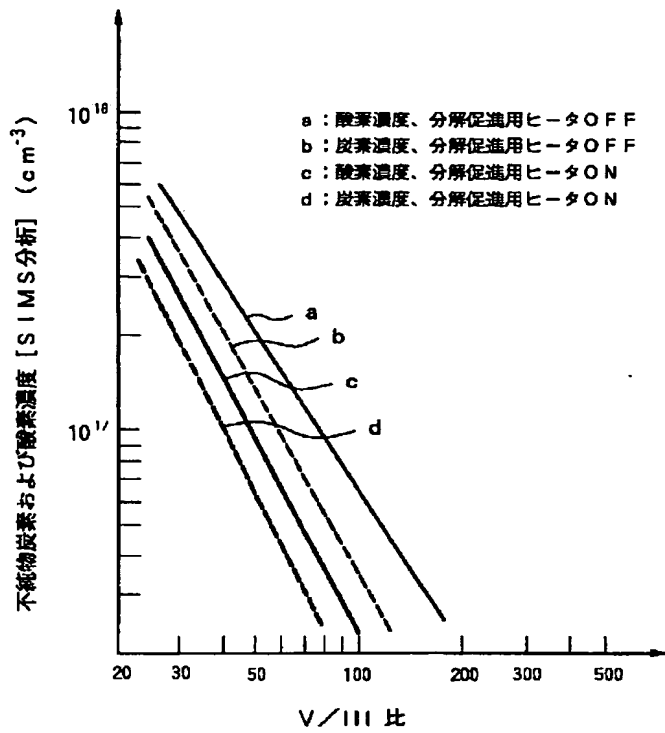
[Drawing 6]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-31060

(P2000-31060A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/205

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

テーマコード (参考)

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-195693

(22) 出願日

平成10年7月10日 (1998.7.10)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 柴田 憲治

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社日高工場内

(74) 代理人 100100240

弁理士 松本 孝

Fターム (参考) 5F045 AA05 AB17 AC01 AC08 AD11

AF04 CA06 CA07 CA10 CA12

DP03 DP04 DQ11 EE07 EH18

EK03 EM09 EM10

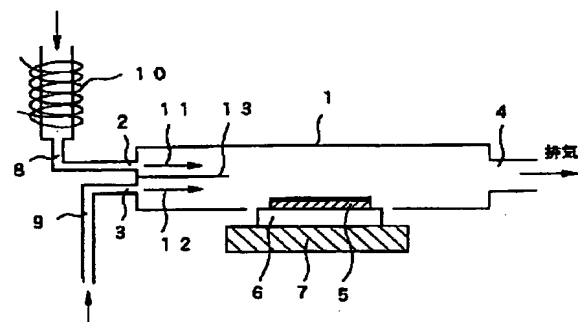
(54) 【発明の名称】 III-V族化合物半導体気相エピタキシャル成長方法及び成長装置

(57) 【要約】

【課題】 V/III 比を高くする (AsH₃ 供給量を多くする) ことなく、AlGaAs 層中の不純物濃度を減少することができる III-V 族化合物半導体の気相エピタキシャル成長方法を提供することにある。

【解決手段】 反応容器 1 に III 族原料ガスと V 族原料ガスを個別に導入する供給路 8、9 を設けると共に、その V 族原料ガスの供給路 8 の途中に、成長領域での V 族原料ガスの分解を促進するヒータ 10 を設け、予め熱を加えた V 族原料ガスを III 族原料ガスとは別に供給し、成長領域での V 族原料の分解を促進させて V 族ラジカルを豊富にし、この V 族ラジカルに、GaAs 基板 5 に到達する有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との結合を切る作用を営ませる。これにより、成長時の V/III 比を高くすることなく、AlGaAs 成長層に取り込まれる不純物濃度を減少させる。

V 族原料+キャリアガス (H₂)



III 族原料+キャリアガス (H₂)

5: GaAs 基板

7: ヒータ

10: 分解促進ヒータ (高速波加熱)

横型MOVPE炉

【特許請求の範囲】

【請求項1】反応容器内に設置した結晶成長用基板を加熱し、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを供給して結晶成長用基板上に化合物半導体結晶を気相エビタキシャル成長させるMOVPE法を用いたIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法において、前記反応容器内に、予め熱又はプラズマ等によるエネルギーを加えたV族原料ガスを、III族原料ガスとは別に供給し、成長領域でのV族原料の分解を促進させることを特徴とするIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項2】前記V族原料ガスに加えるエネルギーを加減することにより、エビタキシャル層中の不純物濃度を制御することを特徴とする請求項1記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項3】前記結晶成長用基板上に成長させる化合物半導体結晶はAlGaAsであることを特徴とする請求項1又は2記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項4】前記III族原料はメチル基が付いた有機金属化合物とし、前記V族原料はアルシン等の水素化物とすることを特徴とする請求項3記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項5】前記V族原料ガスに加えるエネルギーを、成長領域でのV族ラジカル量が最大になるように制御することを特徴とする請求項2、3又は4記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項6】原料の成長領域滞在時間を変化させることで、V族原料の分解効率を制御することを特徴とする請求項1記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長方法。

【請求項7】反応容器内に設置した結晶成長用基板を加熱し、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを供給して結晶成長用基板上に化合物半導体結晶を気相エビタキシャル成長させるMOVPE法を用いたIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長装置において、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを個別に導入する供給路を設けると共に、そのV族原料ガスの供給路の途中に、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進するヒータを設けたことを特徴とするIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長装置。

【請求項8】前記V族原料ガスの供給路の途中に前記ヒータを設ける代わりに、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進するプラズマ装置を設けたことを特徴とする請求項7記載のIII-V族化合物半導体気相エビタキシャル成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体レーザ、発光ダイオード、電界効果型トランジスタなどの製造に適

用されるIII-V族化合物半導体の気相エビタキシャル成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体レーザの心臓部であるダブルヘテロ構造は、現在主にMOVPE（有機金属気相成長）法によって作製されている。このダブルヘテロ構造を構成するp型クラッド層、n型クラッド層及び活性層を、非常に高純度な（不純物の少ない）結晶にすることが、良質な半導体レーザを作製するのに必要であると言われている。

【0003】例えば、AlGaAs系半導体レーザにおいては、AlGaAs層中の酸素及び炭素などの不純物濃度を減少させることが重要である。

【0004】また、HEMTやMESFET等のような超高周波デバイスにおいては、キャリア濃度が 10^{14} cm⁻³台の高純度なバッファ層（エビタキシャル層）が要求されている。

【0005】従来、MOVPE法によるAlGaAs層の成長には、一般的にV族原料としてアルシン（以下AsH₃、という）が、またIII族原料としてトリメチルガリウム（Ga(CH₃）、以下TMGという）、トリメチルアルミニウム（Al(CH₃）、以下TMAという）が用いられているが、この原料のTMA中に含まれる炭素及び酸素が、気相エビタキシャル成長したAlGaAs層中に混入してしまうことが知られている。前に述べた通り、この酸素及び炭素は、半導体レーザにおいて特性悪化の原因の一つである。

【0006】上記した原料自体に含まれる炭素及び酸素が気相エビタキシャル成長層中に取り込まれてしまうメカニズムについては、次のように考えられてきた。即ち、Ga、Alの原料ガスとしてTMG、TMAを、Asの原料ガスとしてAsH₃を用いた場合、基板には、TMG、TMAが分離してGa-CH₃、またはAl-CH₃の形で付着する。このメチル基（-CH₃）が、AsH₃の分解過程で生成されるAsHラジカルと衝突すると、メタンCH₄となり安定するが、衝突しなければAlGaAs中にカーボンとして取り込まれる。従って、非常に高純度な（不純物の少ない）AlGaAs層を形成するためには、メチル基とAsHラジカルとの衝突を多くする条件で成長させることが必要である。この条件としては、例えば、（1）AsH₃の分解を促進するため、反応炉内の圧力を上げる、（2）AsH₃の分解を促進するため、成長温度を上げる、（3）V族の原料ガス供給量をIII族の原料ガス供給量に対して相対的に大きくする、（4）AsH₃を水素ラジカルを多く生成するものに代える、等が考えられる。

【0007】従来、第3の条件を主に考慮して、高純度のAlGaAs層の成長を行っていた。即ち、一般に、成長時のV/III比（V族原料供給量（mol）とIII族原料供給量（mol）の比率）を高くすることで、このA

AlGaAs層中の酸素及び炭素濃度を減少できることが知られており、現状はこの方法でAlGaAs層の高純度化を実現している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、成長時のV/III比を高くする従来の方法では、AlGaAs層の高純度化の実現の為にV/III比を非常に高くしなければならない。現状では、V族原料であるAsH₃を大量に使用することで、V/III比を高くしている。このため、原料の利用効率の悪さ、AsH₃の除害設備への負担などにおいて、コスト的に非常に問題になっている。

【0009】そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、V/III比を高くする(AsH₃供給量を多くすることなく、AlGaAs層中の不純物濃度を減少することができるIII-V族化合物半導体の気相エピタキシャル成長方法及び成長装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、MOVPE法によって作製したAlGaAs層中への不純物炭素及び酸素混入のメカニズムについての、次のような本発明者の考えに基礎をおくものである。

【0011】即ち、(i)図2に示すように、III族原料としてTMG、TMAを、V族原料としてAsH₃を用いた場合、不純物炭素が混入してしまう理由は、TMA中のAl-C及びAl-O結合が切れずに膜中に混入してしまうためである。また、(ii)V/III比(III族原料に対するAsH₃供給量の割合)を高くすると、不純物炭素濃度及び酸素が低減するのは、AsH₃が分解してできるAsHラジカル(化学的に非常に活性な状態のもの)が、このAl-C結合及びAl-O結合を切るのに大きく作用するためである(図2)。

【0012】この考えの下で研究を重ねた結果、Al-C結合及びAl-O結合を切るのに大きく作用するAsHラジカルを増加させる手段としては、V族原料であるAsH₃に、その流れの上流側で、加熱又はプラズマ励起などの方法でエネルギーを与えることが非常に有効である、という結論が得られた。これは、V族原料自体からのAsHラジカルを増加させるものであり、従来のように、不純物炭素及び酸素濃度低減のためにAsH₃供給量を増加させる必要がないという意味で、AsHラジカルを増加させる新たな方法を与えるものである。

【0013】(1)本発明のIII-V族化合物半導体気相エピタキシャル成長方法は、反応容器内に設置した結晶成長用基板を加熱し、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを供給して、結晶成長用基板上に化合物半導体結晶を気相エピタキシャル成長させるMOVPE法を用いたIII-V族化合物半導体気相エピタキシャル成長方法において、前記反応容器内に、予め熱又はプラズマ等によるエネルギーを加えたV族原料ガスを、III族

原料ガスとは別に供給し、成長領域でのV族原料の分解を促進させるものである。

【0014】即ち、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを個別に導入すると共に、その反応容器に導入されるV族原料ガスに、成長領域より上流側で、熱又はプラズマ等によるエネルギーを加え、これにより成長領域におけるV族原料の分解を促進させる成長方法である。

【0015】この成長方法によれば、V族原料ガスが予め熱又はプラズマ等によるエネルギーを与えられ、その分解が促進される。即ち、分解されたときにできる活性化したV族ラジカルが反応容器内に導入されるか、反応容器内に導入されてからV族原料が分解されるときにできる活性化したV族ラジカルが生まれ、成長領域に豊富に存在するようになる。この活性化したV族ラジカル、例えばAsH₃が分解されるときにできるAsHラジカルは、有機金属化合物であるTMAのAlと炭素又は酸素との結合にアタックして、その結合を切る働きがある。従って成長炉中に存在する、活性化したAsHラジカルの量が豊富になることにより、それらのAsHラジカルが不足することなく、基板に到達する有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との結合を切り、エピタキシャル層に取り込まれる炭素及び酸素を効果的に抑止する。従って、V族水素化物のモル比を大きくすることなく、必要な量の活性化したAsHラジカルを反応容器内の成長領域に得ることができる。このため、V族原料の原料効率が良くなる。

【0016】(2)また、V族原料ガスに加えるエネルギーを加減することにより、エピタキシャル層中の不純物濃度(炭素、酸素、シリコンなど)を制御することができる(請求項2)。即ち、MOVPE法によるIII-V族化合物半導体の気相エピタキシャル成長に際し、V族原料の分解効率を意図的に変化させることで、成長に寄与するV族ラジカルの成長領域での存在量を制御し、エピタキシャル層中の不純物濃度を制御することができる。これは、V族ラジカルには有機金属化合物であるTMAのAlと炭素又は酸素との結合にアタックして、その結合を切る働きがあるため、V族ラジカルの成長領域での存在量を制御することにより、基板に届くAl-C-H、又はAl-Oの量を制御することができ、最終的にはエピタキシャル層中に取り込まれる炭素及び酸素の量を制御することができるためである。従って、例えば、多層のエピタキシャル層を成長する場合には、その各層毎に、上流側でV族原料ガスに与えるエネルギーを変化させることにより、エピタキシャル層中の不純物濃度(炭素、酸素、シリコンなど)を制御することができる。

【0017】(3)ここで、前記結晶成長用基板上に成長させる化合物半導体結晶としてはAlGaAsがある(請求項3)。

【0018】(4) また、AlGaAsをエピタキシャル成長する場合、前記III族原料は、トリメチルガリウム(TMG)、トリメチルアルミニウム(TMA)等のメチル基が付いた有機金属化合物とし、前記V族原料はアルシン(AsH₃)等の水素化物とすることが好ましい。

【0019】例えば、前記III族原料にTMG、TMAを、前記V族原料にAsH₃を用いる場合、AsH₃が熱又はプラズマによるエネルギーを与えられて分解され、これによりできる活性化したAsHラジカルが反応容器内に導入され、成長領域に豊富に存在するようになる。この活性化したAsHラジカルが、基板に到達する有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との結合を切り、エピタキシャル層に取り込まれる炭素及び酸素を効果的に抑止する。

【0020】(5) 請求項2、3又は4において、前記V族原料ガスに加えるエネルギーは、成長領域でのV族ラジカル量が最大になるように制御することができる(請求項5)。この条件を満足するようにすると、エピタキシャル成長層に取り込まれる不純物炭素及び酸素濃度を最小にすることができる。これは、例えば分解促進用ヒータの熱によりV族原料ガスにエネルギーを加えている場合、そのヒータの温度には最適値が存在し、成長領域でのV族ラジカル量(AsHラジカル量)はある温度で最大になるという、本発明者が見出した現象に根拠をおくものである(図5参照)。各エピタキシャル層成長時において、この分解促進用ヒータの温度の最適値を見つけだし、その分解促進温度に設定してエピタキシャル成長することで、V族原料であるAsH₃の使用量を大幅に低減することができる。

【0021】(6) また上記とは別に、原料の成長領域滞在時間を変化させることで、V原料の分解効率を制御することもできる(請求項6)。

【0022】(7) 次に、本発明のIII-V族化合物半導体気相エピタキシャル成長装置は、反応容器内に設置した結晶成長用基板を加熱し、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを供給して、結晶成長用基板上に化合物半導体結晶を気相エピタキシャル成長させるMOVPE法を用いたIII-V族化合物半導体気相エピタキシャル成長装置において、反応容器内にIII族原料ガスとV族原料ガスを個別に導入する供給路を設けると共に、そのV族原料ガスの供給路の途中に、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進するヒータを設けたものである(請求項7)。

【0023】この成長装置によれば、V族原料ガスが予め熱によるエネルギーを与えられて分解され、分解されたときにできる活性化したV族ラジカルが反応容器内に導入されることにより、成長領域に豊富にV族ラジカルが存在するようになる。この活性化したV族ラジカル、例えばAsHラジカルが、基板に到達する有機金属化合

物の金属と炭素又は酸素との結合を切り、エピタキシャル層に取り込まれる炭素及び酸素を効果的に抑止する。

【0024】(8) 前記V族原料ガスの供給路の途中に前記ヒータを設ける代わりに、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進するプラズマ装置を設けることもできる(請求項8)。

【0025】この成長装置によれば、V族原料ガスは予めプラズマ装置によるエネルギーを与えられてプラズマ化され、このときにできる活性化したV族ラジカルが反応容器内に導入されるようになり、成長領域にV族ラジカルが豊富に存在するようになる。この活性化したV族ラジカル、例えばAsHラジカルが、基板に到達する有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との結合を切り、エピタキシャル層に取り込まれる炭素及び酸素を効果的に抑止する。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図示の実施形態に基づいて説明する。

【0027】図1は、本発明の気相エピタキシャル成長方法を実施するためのMOVPE装置、正確には横型MOVPE炉を模式化して示した横断面図である。

【0028】同図において、石英製の反応容器1の一方の側部には、V族原料ガスの導入口2と、III族原料ガスの導入口3とが別々に設けられ、また反応容器1の他方の側部には、1つの排気口4がそれぞれ設けられている。

【0029】反応容器1内には、エピタキシャル成長させる結晶成長用基板としてのGaAs基板5が、SiCで被覆されたカーボン製のサセプタ6上に載置されている。サセプタ6及びGaAs基板5は、この例では静止状態として示してあるが、支持棒で支持してモータにより回転するのが好ましい。GaAs基板5は、加熱手段としてサセプタ6の下部に設けたヒータ7により加熱される。しかし、GaAs基板5の加熱手段としては、反応容器1の外周に巻回したRF(高周波)コイルにより加熱してもよい。なお、反応容器1は図示していない冷却ジャケットを有する。

【0030】V族原料ガスの導入口2とIII族原料ガスの導入口3には、それぞれV族原料ガスの供給路8とIII族原料ガスの供給路9が接続されている。このうち、V族原料ガスの供給路8の途中には、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進するためのヒータ(分解促進ヒータ)10が設けられている。この分解促進ヒータ10は、V族原料ガスに分解促進用のエネルギーを加える手段として機能するもので、ここでのヒータには発熱線を用いているが、RFコイルにより高周波加熱する高周波加熱装置を用いることもできる。またV族原料ガスに分解促進用のエネルギーを加える手段としては、このようなヒータの他、プラズマ化によりエネルギーを与えるプラズマ装置を用いることもできる。

【0031】図1に示す構型MOVPE炉の成長装置では、GaAsから成る成長用基板5をサセプタ6上にはほぼ水平にして載せ、反応容器1の横方向から原料を混合したキャリアガスを流して基板面上で該基板面とはほぼ平行なガス流をつくり、GaAs基板5をヒータ7で加熱することにより、GaAs基板5上にAlGaAs化合物半導体薄膜を成長させる。

【0032】その際、反応容器1には、III族原料を混合したキャリアガス(H₂)が供給される一方、V族原料のAsH₃を混合したキャリアガス(H₂)が分解促進ヒータ10を通して供給される。即ち、V族原料のAsH₃については分解促進ヒータ10により加熱され、分解が適度に促進されたガスが供給され、従って反応容器1内は、外部から導入されたAsHラジカル及び反応容器1内での分解によってできたAsHラジカルが豊富に存在することになる。このAsHラジカルは、GaAs基板5の表面に達する有機金属化合物の金属と有機基との間の結合、及び有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との間の結合、例えばAl-C及びAl-Oの結合を強制的に切断するため、III族とV族の有機金属化合物の組み合わせでも、エピタキシャル層中に取り込まれる炭素及び酸素を大幅に抑止でき、高純度なエピタキシャル層の成長が可能になる。

【0033】従って、HEMTやMESFET等のデバイス用エピタキシャルウェハの成長において必要な高純度のパッファ層を経済性よく成長できるようになる。

【0034】なお、図1に矢印で示すように、反応容器1内において形成されるV族原料ガスの流れ11と、II族原料ガスの流れ12とは、反応容器1内における流れの上流側に存在するように設けたセパレータ13により、反応容器1でGaAs基板5の直前まで区分される。これは、反応容器1内に導入されるV族原料ガスとIII族原料ガスとをGaAs基板5近傍まで区分して保持することにより、上記AsHラジカルがTMAのAlと炭素又は酸素との結合にアタックして、その結合を切る作用を営む場所を、成長領域たるGaAs基板5上に定めるようにするためである。

【0035】MOVPE法によって半導体レーザのAl_{0.4}Ga_{0.6}Asクラッド層を結晶成長した例について説明する。

【0036】通常、半導体レーザのクラッド層にはAl_{0.4}Ga_{0.6}As層が用いられている。MOVPE法によるAlGaAs層の成長では、Al組成が高くなるほど膜中の不純物炭素及び酸素濃度は増加してしまい、上記クラッド層のようにAl組成の高いAl_{0.4}Ga_{0.6}As層成長の際は、不純物炭素及び酸素の低減の為に、V/III比をかなり高くする必要がある。

【0037】図3に、上記構型MOVPE炉を用い、成長温度(基板温度)700度で成長したアンドープAl_{0.4}Ga_{0.6}As層中の不純物炭素濃度及び酸素濃度のV/

III比依存性を示す。不純物炭素及び酸素濃度は二次イオン質量分析(SIMS分析)法によって測定したものである。

【0038】半導体レーザのクラッド層の炭素及び酸素は、レーザの特性(特にしきい電流、出力)に悪影響を与えることが知られている。高品質な半導体レーザを得るためには、クラッド層の炭素及び酸素濃度をそれぞれ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすることが必要であると言われている。従って、図3に示したグラフから、クラッド層(Al_{0.4}Ga_{0.6}As層)成長時のV/III比は100以上にする必要があった。

【0039】そこで、本発明では、上記したように、MOVPE装置の成長領域上流側にAsH₃を適度に分解するための分解促進ヒータ10を設ける。

【0040】図4に、成長温度(基板温度)700度で、分解促進ヒータ10を800度にして成長したアンドープAl_{0.4}Ga_{0.6}As層中の不純物炭素濃度及び酸素濃度のV/III比依存性を示す。aは分解促進ヒータ10をOFFにしたときの酸素濃度、bは分解促進ヒータ10をOFFにしたときの炭素濃度、cは分解促進ヒータ10をONにしたときの酸素濃度、dは分解促進ヒータ10をONにしたときの炭素濃度を示す。

【0041】この図4のグラフに示す結果から、分解促進ヒータの作動無し(ヒータOFF)の場合(曲線a、b)に比べて、分解促進ヒータを作動(ヒータON)させた場合(曲線c、d)の方が、同じV/III比での不純物炭素及び酸素濃度が減少していることが分かる。分解促進ヒータをONさせた曲線c、dにおいて、不純物炭素及び酸素濃度をそれぞれ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下にするためのV/III比は60であり、分解促進ヒータOFFの場合(曲線a、b)に比べてAsH₃の使用量が40%も低減できている。

【0042】また、図4のグラフは、MOVPE法によるIII-V族化合物半導体の気相エピタキシャル成長に際し、V族原料の流れの成長領域より上流側でエネルギー(熱、プラズマなど)を加えることによって、V族原料(アルシン、ホスフィンなど)の分解効率を意図的に変化させることで、成長に寄与するV族ラジカルの成長領域での存在量を制御し、エピタキシャル層中の不純物濃度などを制御することができることを示している。

【0043】次に、成長温度(基板温度)700度、V/III比60でエピタキシャル成長したアンドープAl_{0.4}Ga_{0.6}As層中の不純物炭素濃度及び酸素濃度の分解促進ヒータ温度依存性を調べた。この結果を図5に示す。図5の横軸は分解促進ヒータ10の温度(°C)、また縦軸はこのアンドープAl_{0.4}Ga_{0.6}As層中の不純物炭素濃度及び不純物酸素濃度(cm^{-3})である。図中点線は不純物炭素濃度の曲線であり、実線は不純物酸素濃度の曲線である。両曲線とも、下側に凸の曲線となっており、その両者の曲線の谷部の最下点は同じ温度(約10

00度)で生じている。

【0044】この図5の曲線から、不純物炭素及び酸素濃度を最小にするような分解促進ヒータ温度の最適値、つまり曲線の谷部の最下点(この場合約1000度)があることが分かる。この分解促進ヒータ10の温度の最適値つまり曲線の谷部の最下点においては、成長領域でのAsHラジカル量が最大になっているものと思われる。分解促進ヒータ10の温度がこの最適値から外れて、最適値以下の温度となった場合には不純物濃度が増加しているが、これはAsH₃の分解の不足が原因で、成長領域でのAsHラジカル量が不足しているためと考えられる。また、分解促進ヒータ10の温度が最適値以上に上昇した時にも不純物濃度が増加しているが、これは、AsH₃の分解が促進しすぎて、成長領域でのAsHラジカル量が不足していると考えられる。

【0045】そこで、アンドープAl_{0.4}GaAs層の成長時において、分解促進ヒータ10の温度を、この最適値である1000℃に設定して、アンドープAl_{0.4}GaAs層をエピタキシャル成長したところ、V族原料であるAsH₃の使用量を大幅に低減することができた。多層である場合の各エピタキシャル層の成長時においても同様であり、該当する層の成長時の分解促進ヒータ10の温度の最適値を見つけだし、その温度に設定してAl_{0.4}GaAs層をエピタキシャル成長することで、V族原料であるAsH₃の使用量を大幅に低減することができる。

【0046】このように、成長領域でのAsHラジカル量が最大となるように、流れ上流側でV族原料ガスのAsH₃に最適なエネルギーを与えることで、結果的に成長領域でのAsHラジカル量を最大にし、不純物炭素及び酸素濃度を低減することができ、また、これによってAsH₃供給量を増加させることなく、不純物炭素濃度及び不純物酸素濃度を低減することが実現できる。

【0047】上記実施形態では、横型MOVPE炉による場合を例にして説明したが、本発明は、このような原料ガスの流れが基板面と略平行となる型式の炉に限らず、図6に示すような縦型MOVPE炉を用いることもできる。

【0048】図6において、縦型の石英製反応容器21の上部にV族原料ガスの導入口2及びIII族原料ガスの導入口3が独立に設けられ、下部周囲に排気口4がそれぞれ設けられる。反応容器21内には、エピタキシャル成長させる結晶成長用基板5を支持するSiCで被覆されたカーボン製のサセプタが設置される。このサセプタ及び基板5は、ここでは静止状態のものとして示してあるが、支持棒で支持してモータにより回転するのが好ましい。基板5は、加熱手段である反応容器21の下部のヒータ7又は反応容器21の周囲に巻回した図示しないRFコイルにより加熱される。なお、反応容器21は、図示しない冷却ジャケットを有し、冷却水によって冷

却される。

【0049】V族原料ガスの導入口2とIII族原料ガスの導入口3にはそれぞれV族原料ガスの供給路8とIII族原料ガスの供給路9が接続されており、このうち、V族原料ガスの供給路8の途中には、V族原料ガスに分解促進用エネルギーを加え、成長領域でのV族原料ガスの分解を促進する手段として分解促進ヒータ10が設けられている。この分解促進ヒータ10は、ここでは発熱線を用いているが、高周波加熱装置を用いることもできる。またV族原料ガスに分解促進用のエネルギーを加える手段としては、このようなヒータの代わりにプラズマ装置を設けることもできる。

【0050】図6に示す縦型MOVPE炉の成長装置では、縦型の反応容器21内の図示しないサセプタの平坦な上面にGaAs基板5を載せ、反応容器21の上端からIII族原料のTMG、TMAを混合したキャリアガス(H₂)及びV族原料ガスのAsH₃を混合したキャリアガス(H₂)を別々に導入させ、それらを加熱したGaAs基板5上に流下させることにより、基板面上に高純度のAlGaAs薄膜を成長させる。

【0051】この成長時において、V族原料のAsH₃を混合したキャリアガス(H₂)が分解促進ヒータ10を通して供給される。このV族原料のAsH₃は、分解促進ヒータ10により加熱され分解が適度に促進されているため、反応容器21内は、導入されたAsHラジカル及び反応容器21内での分解によってできたAsHラジカルが豊富に存在することになる。このAsHラジカルは、GaAs基板5の表面に達する有機金属化合物の金属Alと炭素又は酸素との間の結合を強制的に切断する働きをするため、エピタキシャル層中に取り込まれる炭素が大幅に抑止でき、高純度なエピタキシャル層の成長が可能になる。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、次のような優れた効果が得られる。

【0053】(1)請求項1～8に記載の発明によれば、反応容器内に、予め熱又はプラズマ等によるエネルギーを加えたV族原料ガスを、III族原料ガスとは別に供給し、成長領域でのV族原料の分解を促進させているので、活性化したV族ラジカル、例えばAsH₃が分解されるときにできるAsHラジカルが成長領域に豊富に存在するようになる。この成長炉中に豊富に存在するAsHラジカルが、不足することなく、基板に到達する有機金属化合物の金属と炭素又は酸素との結合を切ることで、エピタキシャル層中に取り込まれる炭素及び酸素を効果的に抑止することができる。このため、高純度のIII-V族化合物半導体を気相エピタキシャル成長することができる。しかも、V族水素化物のモル比を大きくすることなく、必要な量の活性化したAsHラジカルを反応容器内の成長領域に得ることができるので、V族原料の

原料効率が良くなる。

【0054】よって、本発明によれば、III-V族化合物半導体の気相エビタキシャル成長において、V族原料をこれまでのように大量に使用することなく、不純物濃度の低い高純度な結晶を経済的に成長することができる。

【0055】(2)請求項2に記載の発明によれば、V族原料ガスに加えるエネルギーを加減することにより、エビタキシャル層中の不純物濃度を制御するようにしたので、例えば、V族原料の分解効率を意図的に変化させることで、成長に寄与するV族ラジカルの成長領域での存在量を制御し、エビタキシャル層中の不純物濃度を制御することができる。また、多層のエビタキシャル層を成長する場合には、その各層毎に、上流側でV族原料ガスに与えるエネルギーを変化させることにより、エビタキシャル層中の不純物濃度を制御することができる。

【0056】(3)請求項3に記載の発明によれば、結晶成長用基板上に成長させる化合物半導体結晶をAlGaAsとしたので、不純物炭素及び不純物酸素の取り込みが有効に阻止された高純度のAlGaAsエビタキシャル層を経済的に成長させることができる。

【0057】(4)請求項4に記載の発明によれば、II族原料をメチル基が付いた有機金属化合物とし、前記V族原料をAsH₃等の水素化物としたので、有機金属化合物の金属と有機基との結合を切る働きをする豊富なAsH₃ラジカルの存在により、上記不純物炭素及び不純物酸素の取り込みが有効に阻止された高純度のAlGaAsエビタキシャル層を経済的に成長させることができる。

【0058】(5)請求項5に記載の発明によれば、前記V族原料ガスに加えるエネルギーを、成長領域でのV族ラジカル量を最大になるように制御するので、エビタキシャル成長層に取り込まれる不純物炭素及び酸素濃度を最小にすることができ、これによりV族原料であるAsH₃の使用量を大幅に低減することができる。

【0059】(6)請求項6に記載の発明によれば、原料の成長領域滞在時間を変化させることで、V族原料の分解効率を制御するようにしたので、上記とは別に、エビタキシャル成長層に取り込まれる不純物炭素及び酸素濃度の制御を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の気相エビタキシャル成長装置である横型MOVPE炉を模式化して示した横断面図である。

【図2】MOVPE法で成長したAlGaAs層中での不純物炭素及び酸素混入のメカニズムを説明するための図である。

【図3】アンドープAlGaAs中の不純物炭素及び酸素濃度のV/III比依存性を示した図である。

【図4】分解促進ヒータによりV族原料ガスを加熱した際のアンドープAlGaAs中の不純物炭素及び酸素濃度のV/III比依存性を示した図である。

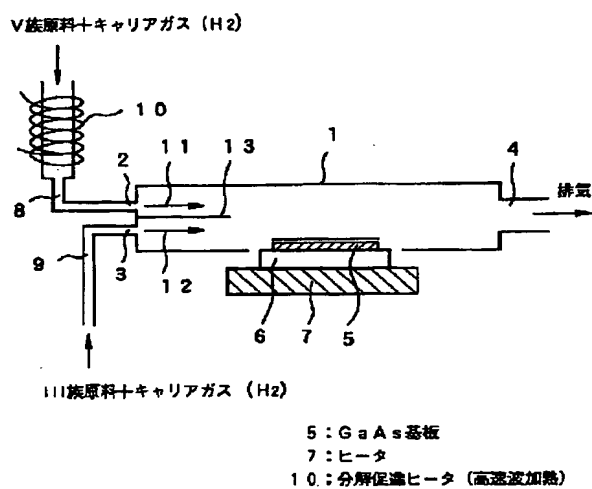
【図5】アンドープAlGaAs中の不純物炭素及び酸素濃度の分解促進ヒータ温度依存性を示した図である。

【図6】本発明の気相エビタキシャル成長装置である縦型MOVPE炉を模式化して示した横断面図である。

【符号の説明】

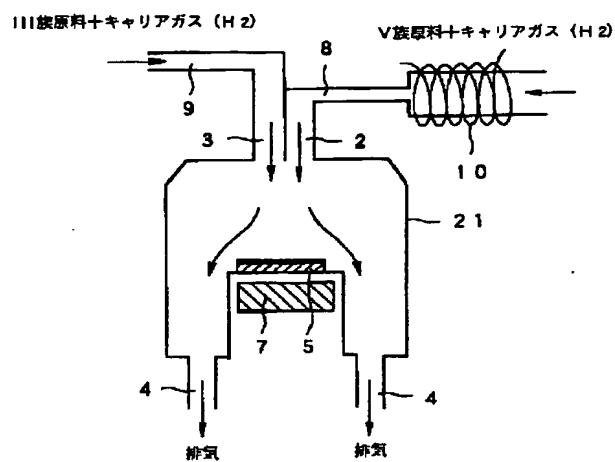
- 1 反応容器
- 2 V族原料ガスの導入口
- 3 III族原料ガスの導入口
- 4 排気口
- 5 GaAs基板
- 6 サセプタ
- 7 ヒータ
- 8 V族原料ガスの供給路
- 9 III族原料ガスの供給路
- 10 分解促進ヒータ
- 11 V族原料ガスの流れ
- 12 III族原料ガスの流れ
- 13 セパレータ
- 21 反応容器

【図1】



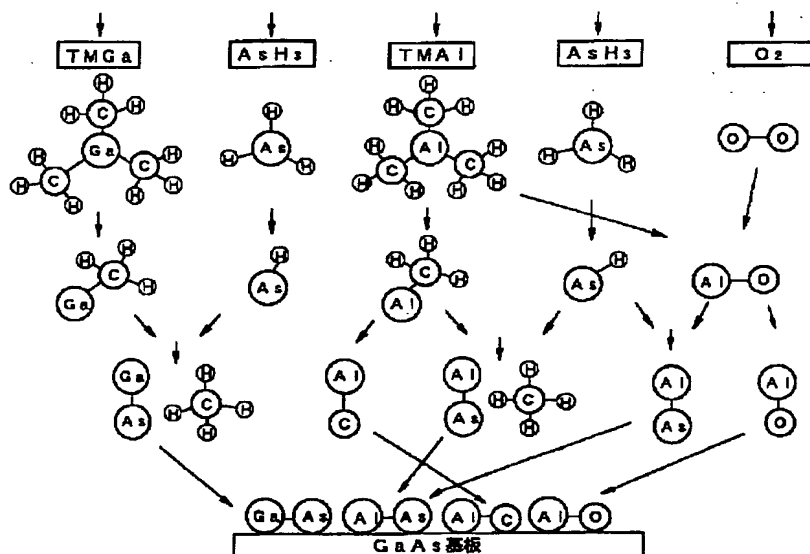
横型MOVPE炉

【図6】

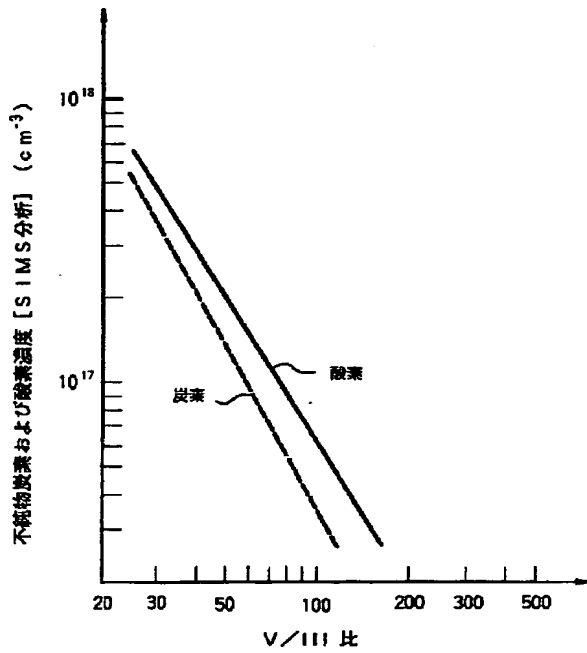


縦型MOVPE炉

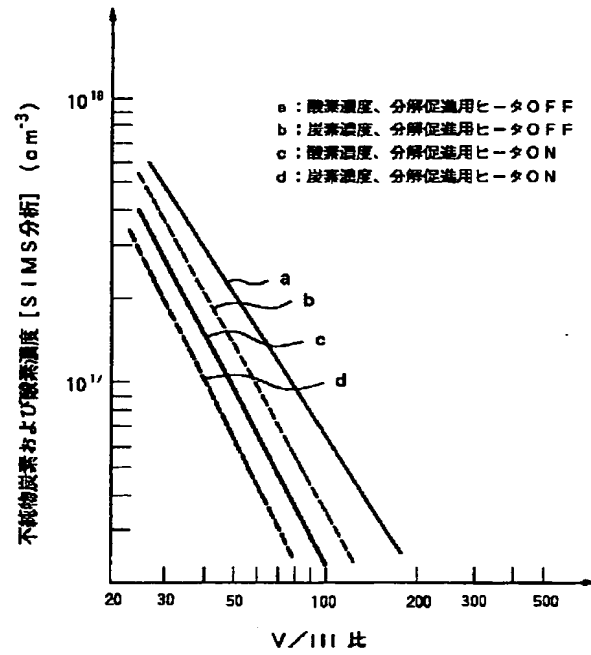
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

